

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-121837

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

---

(51)Int.Cl.

B41N 3/03

---

(21)Application number : 11-307132

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999

(72)Inventor : NISHINO ATSUO  
MASUDA YOSHITAKA  
UESUGI AKIO

---

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING ALUMINUM BASE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method enabling manufacture of an aluminum base for a lithographic printing plate having a stable quality by applying a method wherein the concentration of a multicomponent solution used in a process of treatment and containing metal ions is measured accurately on a real time basis.

**SOLUTION:** A method for manufacturing an aluminum base for a lithographic printing plate comprises a process of etching an aluminum base in an acid water solution or an alkaline water solution, a process of subjecting the base to electrochemical roughening treatment in the acid water solution and a process of anodizing it. Herein at least one kind of multicomponent solution selected from the alkaline water solution, the acid water solution and an anodizing solution is controlled in respect to concentration by a method for measuring the concentration of the multicomponent solution wherein one kind or more of specific gravity, conductivity and velocity of propagation of an ultrasonic wave and temperature are measured and wherein the concentration of an acid or an alkali of the substance to be measured and the concentration of metal ions thereof are determined by reference to a data table prepared beforehand.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-121837

(P2001-121837A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 4 1 N 3/03

識別記号

F I

B 4 1 N 3/03

テーマコード\* (参考)

2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平11-307132

(22) 出願日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西野 温夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 増田 義孝

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 処理工程で用いる金属イオンを含む多成分液の濃度測定をリアルタイムで、正確に行なう方法の適用により、品質の安定した平版印刷版用アルミニウム支持体を製造しうる方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウム基材を、酸性水溶液又はアルカリ水溶液中でエッチング処理する工程と、酸性水溶液中で電気化学的に粗面化処理する工程と、陽極酸化処理する工程と、を含む、平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法であって、該アルカリ水溶液、酸性水溶液、及び陽極酸化処理液から選択される少なくとも1種の多成分液が、比重、導電率、超音波の伝搬速度のうち1種以上と温度とを測定し、予め作成しておいたデータテーブルを参照して被測定物の酸又はアルカリ濃度、及び金属イオン濃度を求める多成分液の濃度測定方法により濃度管理されることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム基材を、酸性水溶液又はアルカリ水溶液中でエッチング処理する工程と、酸性水溶液中で電気化学的に粗面化処理する工程と、陽極酸化処理する工程と、を含む、平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法であって、  
該アルカリ水溶液、酸性水溶液、及び陽極酸化処理液から選択される少なくとも1種の多成分液が、比重、導電率、超音波の伝搬速度のうち1種以上と温度とを測定し、予め作成しておいたデータテーブルを参照して被測定物の酸又はアルカリ濃度、及び金属イオン濃度を求める多成分液の濃度測定方法により濃度管理されることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項2】 前記データテーブルが、多成分液の酸の濃度と金属イオンの濃度と温度に対するそれぞれの超音波伝搬速度、または超音波伝搬速度と導電率を測定したデータテーブルであり、前記濃度測定方法が、任意の被測定液の温度と超音波伝搬速度、または温度と超音波伝搬速度と導電率を測定し、前記データテーブルを参照して、被測定物の酸またはアルカリ濃度及び金属イオン濃度を求める濃度測定方法であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項3】 前記データテーブルが、多成分液の酸の濃度と金属イオンの濃度と温度に対するそれぞれの比重と導電率を測定したデータテーブルであり、前記濃度測定方法が、任意の被測定液の温度と比重、または温度と導電率、または温度と比重と導電率を求め、前記データテーブルを参照して、被測定物の酸またはアルカリ濃度及び金属イオン濃度を求める濃度測定方法であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項4】 前記濃度測定方式により得られた濃度データを、フィードバック方式またはフィードフォワード方式またはこれらを組み合わせた液濃度制御方式により管理し、前記多成分液の濃度を制御することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項5】 前記電気化学的な粗面化処理の補助陽極として用いる電極材料が、バルブ金属またはその合金から選んだ基体上に酸化イリジウムを主体とする被覆層を設けてなる電極用陽極であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【請求項6】 前記電気化学的な粗面化処理の補助陽極として用いる電極材料が、筒状のフェライトに芯材として銅を挿入し、銀を主体とした導電性接着剤で固定した構造を有する電極用陽極であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法に関し、詳細には、この製造方法においてアルミニウム板の粗面化に用いる、金属イオンを含んだ酸またはアルカリ水溶液の濃度測定を迅速かつ正確におこなう濃度測定方法の適用及び、高電流効率で長期間にわたり安定な使用が可能な電解用陽極の使用により、品質の安定した平版印刷版用アルミニウム支持体を製造し得る方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】平版印刷版は、版面の親水性、親油性（親インク性）を制御して印刷を行なうものであり、安定な画像形成には、均一な表面性状を有する平版印刷版用のアルミニウム支持体の製造が重要な要素となっている。通常、アルミニウム支持体は、アルミニウム表面を粗面化処理、親水化処理することにより製造されるが、このような処理に用いる処理液は金属イオンを含む多成分液であり、安定な処理を行なうためには、金属イオンを含む多成分液の有効成分の濃度をリアルタイムでしかも正確に測定し、その結果を多成分液の濃度制御にフィードバックして安定した処理条件を維持することが重要であった。このような金属イオンを含む多成分液について、各成分の濃度を測定する方法として中和滴定装置を用いる方法が知られている。中和滴定装置を用いた濃度測定方式は、測定対象となる被測定液を滴定装置内のセルに取り込み、必要に応じて純水を加え希釈した後、中和滴定を行ない、一定量の被測定液に試薬を添加しながらPHの変曲点を測定し、PHの変曲点に達するまで添加した試薬の添加量に基づいて液成分の濃度を求めるのが一般的な方式である。

【0003】しかしながら、中和滴定方式で濃度測定を行なうと時間がかかり、さらに、滴定時に析出する金属の水酸化物がセルや配管を汚し、除去し難い等の問題点があった。特に、アルミニウム支持体の処理に際しては、アルミニウムの溶出が起り、アルミニウムが苛性ソーダ等のアルカリ溶液中に溶解した多成分液の濃度を測定するとき、アルミニウムイオンが障害となってうまく測定できず、苛性ソーダ成分の濃度を測定する場合には、予めグルコン酸ソーダでアルミニウムイオンをマスクし、第一番目の変曲点に到達した後にフッ化カリウム水溶液を添加してアルミニウムイオンに対するマスクを解くという複雑な作業が必要となり、アルミニウム支持体の連続的な製造プロセス中で濃度測定を行なう障害となっていた。

【0004】また、前記電気化学的な粗面化処理の補助陽極として用いる陽極の材料もまた、連続的に安定してアルミニウム支持体を製造する上で重要である。前記陽極としては、フェライト、白金または白金族系の電極が種々知られており、特公平3-19305には海水電解

用陽極の例が開示されている。現在一般的に実用されているフェライト電極は安価ではあるが、温度の急激な変化に弱く、大電流が流せず、さらに、機械的な衝撃にも弱く、割れやすいという欠点があった。また、本発明に係るアルミニウム支持体の製造プロセスの如く、硝酸または塩酸水溶液中で用いる陽極や、塩素イオンを含む高温高濃度の硫酸水溶液中で用いる陽極は電極寿命の面で適当なものがなく、交換頻度が高くなるため、均一は品質の平版印刷版用アルミニウム支持体を効率よく得るための製造方法における障害となっていた。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような従来技術の欠点を解決するためになされたもので、均一な品質の平版印刷版用アルミニウム支持体を効率よく得るための製造方法、特に、粗面化処理、親水化処理に用いる金属イオンを含む多成分液の濃度や、研磨剤を含むスラリー液の濃度測定をリアルタイムでしかも正確に測定できる方法を製造プロセス中に取りこむことで、平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化工程の処理条件の均一性を確保し、品質の安定した平版印刷版用アルミニウム支持体の製造をおこいう方法を提供することを目的としている。また、本発明の第2の目的は、さらに、前記電気化学的な粗面化処理の補助陽極として、品質が安定で、長寿命の陽極を用いることで、より品質の安定した平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、所定のデータテーブルを予め作成し、製造プロセス中においても容易に測定し得る2種以上の指標を測定して、該データテーブルを参照することで、目的とする金属イオンを含む多成分液の濃度を容易に知ることができ、そのデータを基に工程管理を行なうことで品質の安定した平版印刷版用アルミニウム支持体を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法は、アルミニウム基材を、酸性水溶液又はアルカリ水溶液中でエッチング処理する工程と、酸性水溶液中で電気化学的に粗面化処理する工程と、陽極酸化処理する工程と、を含む、平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法であって、該アルカリ水溶液、酸性水溶液、及び陽極酸化処理液から選択される少なくとも1種の多成分液が、比重、導電率、超音波の伝搬速度のうち1種以上と温度とを測定し、予め作成しておいたデータテーブルを参照して被測定物の酸又はアルカリ濃度、及び金属イオン濃度を求める多成分液の濃度測定方法により濃度管理されることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【0007】前記データテーブルが、多成分液の酸の濃度と金属イオンの濃度と温度に対するそれぞれの超音波伝搬速度、または超音波伝搬速度と導電率を測定したデ

ータテーブルであり、前記濃度測定方法が、任意の被測定液の温度と超音波伝搬速度、または温度と超音波伝搬速度と導電率を測定し、前記データテーブルを参照して、被測定物の酸またはアルカリ濃度及び金属イオン濃度を求める濃度測定方法であること、及び、前記データテーブルが、多成分液の酸の濃度と金属イオンの濃度と温度に対するそれぞれの比重と導電率を測定したデータテーブルであり、前記濃度測定方法が、任意の被測定液の温度と比重、または温度と導電率、または温度と比重と導電率を求め、前記データテーブルを参照して、被測定物の酸またはアルカリ濃度及び金属イオン濃度を求める濃度測定方法であることが好ましい態様である。

【0008】また、前記濃度測定方式により得られた濃度データを、フィードバック方式またはフィードフォワード方式またはこれらを組み合わせた液濃度制御方式により管理し、前記多成分液の濃度を制御することで均一な処理条件を確保することができる。この濃度測定に使用するデータテーブルの作成にあたり、超音波の伝搬速度測定や導電率の測定は液中の気泡の影響を受けやすく、この気泡の影響を最小にするために、垂直に配置した下から上に向かって流速のある配管中でこれらの測定を行なうことが特に好ましい。また、配管の曲がり部分から、前記測定ポイントを50cm離すことが好ましい。

【0009】また、本発明の製造方法においてこの濃度測定方法を好適に適用し得る多成分液として、酸性水溶液としては、塩酸、硝酸、硫酸、ポリビニルホスホン酸またはこれら2種以上の混合物を含む水溶液が、アルカリ性水溶液としては、苛性ソーダまたは珪酸ソーダを含む水溶液が、挙げられ、また、マスクングが不要になるという観点から、含まれる金属イオンがアルミニウムイオンである多成分液に適用した場合に著しい効果を奏する。本発明に係る濃度測定方法は、エッチング液などの多成分液に適用し得るのはもちろんであるが、アルミニウム基材の物理的な粗面化処理に用いられるスラリーにも適用可能である。即ち、多成分液の比重と温度を測定し、予め作成しておいたデータテーブルを参照して被測定物のスラリー濃度を求めることもできる。

【0010】さらに、前記製造方法における前記電気化学的な粗面化処理の補助陽極として用いる電極材料が、バルブ金属またはその合金から選んだ基体上に酸化イリジウムを主体とする被覆層を設けてなる電極用陽極、或いは、筒状のフェライトに芯材として銅を挿入し、銀を主体とした導電性接着剤で固定した構造を有する電極用陽極のいずれかを用いて、アルミニウムイオンが溶解した酸性水溶液中でアルミニウム板をカソード電解処理することが好ましい。また、バルブ金属またはその合金から選んだ基体上に設ける被覆層が酸化ルテニウム及び／または酸化イリジウムを主体とした被覆層である陽極を用いて、塩酸を主体とするアルミニウムイオンが溶解し

た水溶液中でアルミニウム板をカソード電解処理することも好ましい態様である。また、酸化イリジウムを主体とする被覆層を設けた陽極は、補助電源と補助カソードとを備えることが特に好ましく、基材となるアルミニウム板に通電していないときに、0.1～5Vの陽極電位を加える補助電源を持つことが好ましい。

【0011】本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法における粗面化処理には特に制限はなく、機械的な粗面化処理、バフ研磨処理、ポリッシング処理、酸またはアルカリ水溶液中での化学的なエッチング処理、酸性水溶液中で直流または交流を用いておこなう電気化学的な粗面化処理、酸性水溶液中でアルミニウム板を陰極にし電解しながらおこなうデスマット処理等から任意に1種以上を選択して粗面化処理を行なうことができるが、いずれ処理方法においても、使用する処理液の濃度管理に、前記の液濃度測定方式を適用することが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法は、処理工程において使用する多成分液の(a)比重、(b)導電率、(c)超音波の伝搬速度のうち1種以上と温度とを測定し、予め作成しておいたデータテーブルを参照して被測定物の酸又はアルカリ濃度、及び金属イオン濃度を求める多成分液の濃度測定方法により濃度管理されることが特徴である。この温度と任意の1種以上を測定して濃度測定を行なうための、具体的な方法について説明する。1つの方法として、温度を指標とする方法が挙げられる。この方法では、予め使用が予定されている濃度範囲の成分液毎の、(a)導電率、(b)比重、または(c)超音波の伝搬速度を各温度毎に測定して、温度との相関を明らかにしたデータテーブルを作る。そして、被測定液の(a)導電率、(b)比重、または(c)超音波の伝搬速度の値のうち一種と、温度とを測定し、この少なくとも2つのデータより、予め作成したデータテーブルを参照して多成分液の濃度を測定することができる。また、異なる2つの温度で超音波の伝搬速度を測定し、予め作成したデータテーブルを参照して、多成分液の濃度を測定することができる。

【0013】ここで、超音波の伝搬時間を高精度・高安定に測定する方法は特開平6-235721号公報に開示されており、本発明に適用できる。超音波の伝搬速度を利用した濃度測定システムについては特開昭58-77656号公報に開示されている。同様に、複数の物理量データを液成分毎に相関を示すデータマップを作成しておき、そのデータマップを参照にして多成分液の濃度測定する方法は特開平4-19559号公報に開示されている。本発明者らは、超音波の伝搬速度を用いた濃度測定方法を被測定液の導電率と温度の値と組み合わせ、平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化工程に応

用する可能性について検討した結果、この応用により、プロセスの管理がリアルタイムで正確におこなえ、一定品質の製品が製造できるようになり、得率アップにつながるを見出し、さらに、前記温度と(c)超音波の伝搬速度又は(a)導電率の組み合わせだけでなく、温度と(b)比重、温度と(a)導電率、温度と(a)導電率と(b)比重など、それぞれの物理量に対して濃度と温度毎にデータテーブルをつくっておき、そのデータマップを参照にして、いずれの組合せにおいても、多成分液の濃度測定することができ、この濃度測定方法を平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化工程に適用すると、前記と同様な効果があることも見出し、本発明を完成したものである。

【0014】さらに、この応用として、(b)比重と温度を測定し、予め作成しておいたデータテーブルを参照することで、固形分を含むスラリーについてもこの濃度測定方法を適用することができ、被測定物のスラリー濃度の測定も迅速かつ正確におこなえるようになり、これを平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化工程に適用すると予想外の効果があった。これらのデータは、被測定物である多成分液の特性により、測定を正確に、簡易に行ないやすいもののデータを選択することが効率の観点から好ましい。

【0015】なお、(c)超音波の伝搬速度測定は、先に述べた測定方法を適用する際においても、液中の気泡の影響を受けやすい為、垂直に配置した下から上に向かって流速のある配管中でおこなわれることが特に好ましい。そして超音波の伝搬速度測定は配管内の圧力が1～10kg/cm<sup>2</sup>の圧力範囲で行うことが好ましい。伝搬速度の測定を行なう超音波の周波数は0.5～3MHzが好ましい。比重、導電率、超音波の伝搬速度の測定においては、そのデータが温度の影響を受けやすいので、保温され、且つプラスマイナス0.3℃以下に温度コントロールされた配管内で測定することが好ましい。導電率と比重、導電率と超音波の伝搬速度は同一温度で測定することが好ましいので、同一の配管内または同一の配管フロー内で測定することが特に好ましい。圧力変動は温度の変動につながるので可能な限り低い方が好ましい。また測定する配管内の流速分布もできるだけ少ない方が好ましい。スラリーやゴミや気泡の影響を受けやすいので、フィルターや脱気装置などを通した液を測定することが好ましい。

【0016】本発明者らは次に、これらの処理液の濃度管理のみならず、平版印刷版用支持体製造における重要な工程である陽極酸化工程において、特定の陽極を用いることで好適な陽極酸化被膜を形成することができ、優れた支持体を得られることを見出した。即ち、浴として、硫酸を主体とする水溶液を用いる場合、硫酸を含有する水溶液中での陽極としては、バルブ金属またはその合金から選んだ基体に酸化イリジウムを主体とする被覆

層を設けてなる電解用陽極を用いることが好ましい。本発明でいうバルブ金属とはチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムまたはその合金のことを指す。また、硝酸又は塩酸を主体とする水溶液中で電気化学的な粗面化処理の補助陽極として用いる陽極としては、バルブ金属またはその合金から選んだ基体に、酸化ルテニウム及び／または酸化イリジウムを主体とする被覆層を設けてなる電解用陽極を用いること、及び、フェライト電極を用いること、が好ましいことを同様に見出した。本発明の電解用陽極の被膜として好適な酸化イリジウムおよび酸化ルテニウムの構造をX線回折で分析の結果、2酸化イリジウムが主成分であることがわかった。酸化イリジウムは通電していないときは溶解し易いため、電極に1～10Vの正の電位を印加する補助電源と補助電極を設置することが陽極の長寿命化の観点から特に好ましい。

【0017】本発明の製造方法に適用し得る電解用陽極において、酸化イリジウムまたは酸化ルテニウムを主体とする被覆層を形成する方法については公知の方法を適用することができ、例えば、特公平3-19305号公報に製造方法の一例が具体的に記載されており、この方法も適用可能であるが、これに限定されるものではない。陽極の基体金属としては、チタンおよびチタン・パラジウム合金のようなチタン合金を用いることができ、電極内部の電気抵抗による電力ロスを最小限にするために、銅を芯材に用い、その周囲にチタンまたはニオブをクラッドしたものをを用いることが最も好ましい。ニオブ、チタン以外では、タンタル、ジルコニウムを用いることも可能である。銅の芯材にチタンまたはニオブをクラッドするにはあまり複雑なものは作れないので、各パーツに分割して作成した電極部品を、酸化イリジウムまたは酸化ルテニウムを主体とする成分を被覆、熱処理した後にボルト・ナット等で希望の構造となるように組み立てるのが一般的である。

【0018】本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法は、アルミニウム基材を、酸性水溶液又はアルカリ水溶液中でエッチング処理する工程、酸性水溶液中で電気化学的に粗面化処理する工程、及び陽極酸化処理する工程、を含むものである。本発明で言う平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化工程には、酸またはアルカリ水溶液中の化学的エッチング工程、酸性水溶液中でのデスマット工程、酸性水溶液中での直流または交流を用いて電気化学的な粗面化工程、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を陽極にした電解研磨工程、酸またはアルカリ水溶液中での親水化工程、中性塩水溶液中でアルミニウム板を陰極にした変性処理工程、中性塩水溶液中でアルミニウム板を陽極にした粗面化処理工程、酸性水溶液中でアルミニウム板を陰極にしたデスマット処理工程などが包含される。前記水溶液中には被処理物に含まれる金属イオンが溶解している。

【0019】本発明において他成分液は前記の各処理で

使用される酸性水溶液、アルカリ性水溶液などが含まれ、本発明の方法が好適に適用される酸性水溶液としては、塩酸、硝酸、硫酸、ポリビニルホスホン酸を含む水溶液またはこれら2種以上の混合物が挙げられ、その他にも、リン酸を含む水溶液にも用いることが可能である。本発明の方法を適用し得るアルカリ性水溶液としては苛性ソーダまたは珪酸ソーダを含むアルカリ性水溶液が挙げられる。本発明でいう金属イオンを含む多成分液には、被処理物に含まれる金属イオンが含まれ、アルミニウム板を表面処理する水溶液にはアルミニウムイオンが主として含まれる。

【0020】本発明に係る平版印刷版用支持体の基材として使用されるアルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分として微量の異元素を含む合金板、またはアルミニウムがラミネートまたは蒸着されたプラスチックフィルムの中から選ばれる。微量の異元素を含む合金板には、所定の異元素を担持させたものや除去し難い微量元素を含む合金板も含まれる。このような合金板は、元素周期表に記載されているものの中から選択された1種以上を、0.001重量%～1.5重量%含有する合金板である。該アルミニウム合金に含まれる異元素の代表例には、珪素、鉄、ニッケル、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、チタン、バナジウムなどがある。通常はアルミニウムハンドブック第4版(1990、軽金属協会)に記載の、従来より公知の素材のもの、例えばJISA1050材、JISA3103材、JISA3005材、JISA1100材、JISA3004材または引っ張り強度を増す目的でこれらに5重量%以下のマグネシウムを添加した合金を用いることが出来る。このような合金板を基材として使用する場合には、これら微量元素も被水溶液(多成分液)中に僅かに溶解しているが、極微量のため比重、伝導率、超音波の伝搬速度にほとんど影響を与えない。また、硝酸水溶液中で電気化学的な粗面化を行うと自然発生的にアンモニウムイオンが増加するが、これはおよそ100ppm以下なので比重、伝導率、超音波の伝搬速度にほとんど影響を与えない。

【0021】本発明に係る濃度測定方法は、フィードバック方式またはフィードフォワード方式またはこれらを組み合わせた液濃度制御方式と組み合わせることにより、安定的な濃度制御を行うことが可能となるので特に好ましい。また、平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化工程の液濃度管理に用いることで、より安定した品質の製品を製造することが可能となる。

【0022】支持体を製造するため、アルミニウム基材に適用される粗面化処理とは、機械的な粗面化処理、バフ研磨処理、ポリッシング処理、酸またはアルカリ水溶液中での化学的エッチング処理、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を陽極とした電解研磨処理、中性塩水溶液中でアルミニウム板を陽極または陰極にした

電解処理、酸性水溶液中で直流または交流を用いておこなう電気化学的な粗面化処理のうち一つ以上を組み合わせて行うことを特徴とするものであるが、特に好ましい粗面化処理工程としては以下に記載のものが挙げられる。

【0023】即ち、アルミニウム基材を、(a) 所望によりバフ研磨処理する工程、(b) 所望により機械的に粗面化処理する工程、(c) 所望によりアルカリ水溶液中で化学的にエッチング処理する工程（エッチング処理は $1\sim 15\text{g}/\text{m}^2$ 行なわれることが好ましい）、(d) 所望によりポリッシング処理する工程、(f) 塩酸を主体とする水溶液中で予備的な粗面化処理処理する工程、(g) 硫酸を主体とする水溶液中でアルミニウム板をカソード電解洗浄処理処理する工程、または、アルカリ水溶液中でアルミニウム板を $0.01\sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 化学的にエッチング処理処理する工程、(h) 硝酸を主体とする酸性水溶液中で電気化学的に粗面化処理する工程、(i) アルカリ水溶液中でアルミニウム板を化学的にエッチング処理処理する工程（エッチング処理は $0.01\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 行なわれることが好ましい）、(j) 所望によりポリッシング処理処理する工程、(k) 陽極酸化処理する工程、(l) 所望により親水化処理処理する工程、を含む粗面化処理する方式である。

【0024】前記各工程のうち、「所望により」と記載されている工程は、得ようとする支持体の特性により任意に実施される工程であり、必ずしも必須のものではない。即ち、好ましい粗面化処理方式は、前記工程のうち、(f) 工程、(g) 工程、(h) 工程及び(k) 工程（本発明の方法における前記3つの工程に該当する）を含むものである。

【0025】次に、前記した各粗面化工程について詳細に説明する

(b) 機械的に粗面化処理する工程、

機械的な粗面化処理においては、毛径が $0.2\sim 1.6\text{mm}$ の回転するナイロンブラシローラと、アルミニウム板表面に供給されるスラリー液とで機械的に粗面化処理する方式が有利である。研磨剤としては公知の物が使用できるが、珪砂、石英、水酸化アル、ミニウムまたはこれらの混合物が好ましい。機械的に粗面化処理されたアルミニウム板の平均表面粗さは、 $0.3\sim 0.8\mu\text{m}$ である。これら方式は、特開平6-135175号、特公昭50-40047号各公報に詳しく記載されている。スラリー液の比重は $1.05\sim 1.3$ が好ましい。もちろんスラリー液を吹き付ける方式、ワイヤーブラシを用いた方式、凹凸を付けた圧延ローラの表面形状をアルミニウム板に転写する方式などを用いても良い。その他の方式としては、特開昭55-074898号、特開昭61-162351号、特開昭63-104889号各公報等に記載されている。

【0026】(f) 塩酸を主体とする水溶液中で予備的

な粗面化処理工程

塩酸を主体とする水溶液は、通常の直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、 $1\sim 100\text{g}/\text{リットル}$ の塩酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、等の硝酸イオン、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、等の塩酸イオンを有する塩酸または硝酸化合物の1つ以上を $1\text{g}/\text{リットル}$ ～飽和まで添加して使用することができる。塩酸を主体とする水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。次亜塩素酸を添加してもよい。塩酸を主体とする水溶液中で、交流を用いて予備的に微細な凹凸を生成するには、液温 $15\sim 45^\circ\text{C}$ 、塩酸を $5\sim 15\text{g}/\text{リットル}$ 含有する水溶液にアルミニウム塩を添加してアルミニウムイオンが $3\sim 50\text{g}/\text{リットル}$ 、更にアルミニウムイオンが $4\sim 10\text{g}/\text{リットル}$ にした水溶液であることが特に好ましい。塩酸を主体とする水溶液中への添加物、装置、電源、電流密度、流速、温度としては公知の電気化学的な粗面化に使用するものが用いられ、硝酸または塩酸を主体とする水溶液が好ましい。電気化学的な粗面化に用いる電源は交流または直流が用いられるが、交流が特に好ましい。塩酸を主体とする水溶液中での電気化学的な粗面化でアルミニウム板が陽極反応にあずかる電流量は、 $1\sim 300\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲から選択でき、 $5\sim 150\text{C}/\text{dm}^2$ が好ましく、 $10\sim 100\text{C}/\text{dm}^2$ が特に好ましい。周波数は $50\sim 500\text{Hz}$ 、好ましくは $60\sim 250\text{Hz}$ の交流を用いることが好ましい。このときの粗面化された面の形状は、未エッチング部分が無く全面に均一にピットができてることが好ましく、または、未エッチング部分が存在していても未エッチング部分が均一に分散していることが特に好ましい。

【0027】電気化学的な粗面化で微細な凹凸を生成させた後にはスマットや酸化皮膜が生成するので、次の電気化学的な粗面化を均一におこなうために、酸又はアルカリ水溶液中でアルミニウム板を $0.01\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 溶解する軽度のエッチング処理することが好ましく、 $0.01\sim 1.0\text{g}/\text{m}^2$ が特に好ましい。

【0028】(g-1) 硫酸を主体とする水溶液中でアルミニウム板をカソード電解洗浄処理処理する工程、または、アルカリ水溶液中でアルミニウム板を $0.01\sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 化学的にエッチング処理処理する工程、塩酸水溶液中で予備的に電気化学的な粗面化処理を行った後には、電気化学的な粗面化で生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去することにより、次におこなう酸性水溶液中での電気化学的な粗面化をより均一におこなうことができる。このとき、アルミニウム板をカソード電解処理しながらデスマット処理することが特に好ましい。アルミニウム板をカソード電解

は電気化学的な粗面化の前のエッチング量は $1\sim 15\text{ g/m}^2$ が特に好ましい。電気化学的な粗面化後のエッチング量としては $0.01\sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましい。エッチング処理が終了した後は、処理液を次工程に持ち込まないためにニップローラによる液切りとスプレーによる水洗を行うことが好ましい。

【0035】(酸性水溶液中でのデスマット処理) 化学的なエッチングをアルカリの水溶液を用いて行った場合は一般にアルミニウムの表面にはスマットが生成するので、この場合にはリン酸、硝酸、硫酸、クロム酸、塩酸、またはこれらの2以上の酸を含む混酸でデスマット処理する。酸性水溶液の濃度は $0.5\sim 60\text{ wt\%}$ が好ましい。さらに酸性水溶液中にはアルミニウムは勿論アルミニウム合金中に含有する他の合金成分を $0\sim 5\text{ wt\%}$ 溶解していても良い。液温は常温から $95^\circ\text{C}$ で実施され、処理時間は $1\sim 60$ 秒が好ましい。デスマット処理が終了した後は、処理液を次工程に持ち込まないためにニップローラによる液切りとスプレーによる水洗を行うことが好ましい。最も好ましい酸性水溶液中でのデスマット処理とは、塩酸または硝酸 $0.5\sim 3\text{ wt\%}$ にアルミニウムイオンが $0\sim 1\text{ wt\%}$ 含有する水溶液 $15^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 、または、硫酸 $5\sim 30\text{ wt\%}$ にアルミニウムイオンが $0\sim 1\text{ wt\%}$ 含有する水溶液 $15^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ である。

【0036】(h) 酸性水溶液中で電気化学的に粗面化処理する工程、

なお、本発明において、「硝酸を主体とする水溶液」とは、通常の直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、濃度 $5\sim 20\text{ g/l}$ の硝酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、等の硝酸イオン、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、等の塩酸イオンを有する塩酸または硝酸化合物の1つ以上を $1\text{ g/l}$ 〜飽和まで添加して使用することができる。硝酸を主体とする水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。とくに好ましくは、硝酸 $5\sim 20\text{ g/l}$ 水溶液中にアルミニウムイオンが $3\sim 50\text{ g/l}$ となるように塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムを添加した液を用いることが好ましい。温度は $10\sim 95^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40\sim 80^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0037】また、この粗面化は交流を用いて行なうことができる。ここで、用いいうる酸性水溶液は、通常の直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用できる。有利には、前記硝酸を主体とする水溶液または塩酸を主体とする水溶液から選ぶことができる。電気化学的な粗面化に周いる交流電源波形は、サイン波、矩形波、台形波、三角波などを用いることができるが、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好

ましい。周波数は $0.1\sim 250\text{ Hz}$ が好ましい。台形波において、電流が0からピークに達するまでの時間 $t_p$ は $0.1\sim 10\text{ msec}$ が好ましく、 $0.3\sim 2\text{ msec}$ がとくに好ましい。電源回路のインピーダンスの影響のため、 $t_p$ が $0.1\text{ msec}$ 未満であると電流波形の立ち上がり時に大きな電源電圧が必要となり、電源の設備コストが高くなる。 $10\text{ msec}$ より大きくなると、電解液中の微量成分の影響を受けやすくなり均一な粗面化がおこなわれにくくなる。

【0038】電気化学的な粗面化に用いる交流の1サイクルの条件が、アルミニウム板のアノード反応時間 $t_a$ とカソード反応時間 $t_c$ の比 $t_c/t_a$ が $1\sim 20$ 、アルミニウム板がアノード時の電流量 $Q_c$ とアノード時の電流量 $Q_a$ の比 $Q_c/Q_a$ が $0.3\sim 20$ 、アノード反応時間 $t_a$ が $0.5\sim 1000\text{ msec}$ 、の範囲にあることが好ましい。 $t_c/t_a$ は $2.5\sim 15$ であることがより好ましい。 $Q_c/Q_a$ は $2.5\sim 15$ であることがより好ましい。電流密度は台形波のピーク値で電流のアノードサイクル側 $I_a$ 、カソードサイクル側 $I_c$ ともに $10\sim 200\text{ A/dm}^2$ が好ましい。 $I_c/I_a$ は $0.3\sim 20$ の範囲にあることが好ましい。

【0039】電気化学的な粗面化が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電流量の総和は $50\sim 600\text{ C/dm}^2$ が好ましい、本発明で交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる電解槽は、縦型、フラット型、ラジアル型など公知の表面処理に用いる電解槽が使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載のようなラジアル型電解槽がとくに好ましい。電解槽内を通過する電解液はアルミニウムウェブの進行と平行でもカウンターでもよい。ひとつの電解槽には1個以上の交流電源が接続することができる。電解槽は2個以上を用いることもできる。

【0040】交流を用いた電気化学的な粗面化には図1に示した装置を用いることができる。電解槽を2つ以上用いるときには電解条件は同じでもよいし異なってもよい。アルミニウム板Wは主電解槽10中に浸漬して配置されたラジアルドラムローラ12に巻装され、搬送過程で交流電源11に接続する主極13a、13bにより電解処理される。電解液15は電解液供給口14からスリット16を通じてラジアルドラムローラ12と主極13a、13bとの間の電解液通路17に供給される。主電解槽10で処理されたアルミニウム板Wは次いで補助陽極槽20で電解処理される。この補助陽極槽20には補助陽極18がアルミニウム板Wと対向配置されており、電解液15が補助陽極18とアルミニウム板Wとの間の空間を流れるように供給される。

【0041】(a) バフ研磨処理する工程、  
(d)、(j) ポリッシング処理する工程、  
本発明で言うバフ研磨処理またはポリッシング処理とは、機械的、電氣的、化学的、または熱的なポリッシン



は電気化学的な粗面化の前のエッチング量は $1\sim 15\text{ g/m}^2$ が特に好ましい。電気化学的な粗面化後のエッチング量としては $0.01\sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましい。エッチング処理が終了した後は、処理液を次工程に持ち込まないためにニップローラによる液切りとスプレーによる水洗を行うことが好ましい。

【0035】(酸性水溶液中でのデスマット処理) 化学的なエッチングをアルカリの水溶液を用いて行った場合は一般にアルミニウムの表面にはスマットが生成するので、この場合には磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸、塩酸、またはこれらの2以上の酸を含む混酸でデスマット処理する。酸性水溶液の濃度は $0.5\sim 60\text{ wt\%}$ が好ましい。さらに酸性水溶液中にはアルミニウムは勿論アルミニウム合金中に含有する他の合金成分を $0\sim 5\text{ wt\%}$ 溶解していても良い。液温は常温から $95^\circ\text{C}$ で実施され、処理時間は $1\sim 60$ 秒が好ましい。デスマット処理が終了した後は、処理液を次工程に持ち込まないためにニップローラによる液切りとスプレーによる水洗を行うことが好ましい。最も好ましい酸性水溶液中でのデスマット処理とは、塩酸または硝酸 $0.5\sim 3\text{ wt\%}$ にアルミニウムイオンが $0\sim 1\text{ wt\%}$ 含有する水溶液 $15^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ 、または、硫酸 $5\sim 30\text{ wt\%}$ にアルミニウムイオンが $0\sim 1\text{ wt\%}$ 含有する水溶液 $15^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ である。

【0036】(h) 酸性水溶液中で電気化学的に粗面化処理する工程、

なお、本発明において、「硝酸を主体とする水溶液」とは、通常の直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、濃度 $5\sim 20\text{ g/リットル}$ の硝酸水溶液に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、等の硝酸イオン、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、等の塩酸イオンを有する塩酸または硝酸化合物の1つ以上を $1\text{ g/リットル}\sim$ 飽和まで添加して使用することができる。硝酸を主体とする水溶液中には、鉄、銅、マンガ、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。とくに好ましくは、硝酸 $5\sim 20\text{ g/リットル}$ 水溶液中にアルミニウムイオンが $3\sim 50\text{ g/リットル}$ となるように塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムを添加した液を用いることが好ましい。温度は $10\sim 95^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40\sim 80^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0037】また、この粗面化は交流を用いて行なうことができる。ここで、用いうる酸性水溶液は、通常の直流または交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用できる。有利には、前記硝酸を主体とする水溶液または塩酸を主体とする水溶液から選ぶことができる。電気化学的な粗面化に周いる交流電源波形は、サイン波、矩形波、台形波、三角波などを用いることができるが、矩形波または台形波が好ましく、台形波が特に好

ましい。周波数は $0.1\sim 250\text{ Hz}$ が好ましい。台形波において、電流が0からピークに達するまでの時間 $t_p$ は $0.1\sim 10\text{ msec}$ が好ましく、 $0.3\sim 2\text{ msec}$ がとくに好ましい。電源回路のインピーダンスの影響のため、 $t_p$ が $0.1\text{ msec}$ 未満であると電流波形の立ち上がり時に大きな電源電圧が必要となり、電源の設備コストが高くなる。 $10\text{ msec}$ より大きくなると、電解液中の微量成分の影響を受けやすくなり均一な粗面化がおこなわれにくくなる。

【0038】電気化学的な粗面化に用いる交流の1サイクルの条件が、アルミニウム板のアノード反応時間 $t_a$ とカソード反応時間 $t_c$ の比 $t_c/t_a$ が $1\sim 20$ 、アルミニウム板がアノード時の電気量 $Q_c$ とアノード時の電気量 $Q_a$ の比 $Q_c/Q_a$ が $0.3\sim 20$ 、アノード反応時間 $t_a$ が $0.5\sim 1000\text{ msec}$ 、の範囲にあることが好ましい。 $t_c/t_a$ は $2.5\sim 15$ であることがより好ましい。 $Q_c/Q_a$ は $2.5\sim 15$ であることがより好ましい。電流密度は台形波のピーク値で電流のアノードサイクル側 $I_a$ 、カソードサイクル側 $I_c$ ともに $10\sim 200\text{ A/dm}^2$ が好ましい。 $I_c/I_a$ は $0.3\sim 20$ の範囲にあることが好ましい。

【0039】電気化学的な粗面化が終了した時点でのアルミニウム板のアノード反応にあずかる電気量の総和は $50\sim 600\text{ C/dm}^2$ が好ましい、本発明で交流を用いた電気化学的な粗面化に用いる電解槽は、縦型、フラット型、ラジアル型など公知の表面処理に用いる電解槽が使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載のようなラジアル型電解槽がとくに好ましい。電解槽内を通過する電解液はアルミニウムウェブの進行と平行でもカウンターでもよい。ひとつの電解槽には1個以上の交流電源が接続することができる。電解槽は2個以上を用いることもできる。

【0040】交流を用いた電気化学的な粗面化には図1に示した装置を用いることができる。電解槽を2つ以上用いるときには電解条件は同じでもよいし異なってもよい。アルミニウム板Wは主電解槽10中に浸漬して配置されたラジアルドラムローラ12に巻装され、搬送過程で交流電源11に接続する主極13a、13bにより電解処理される。電解液15は電解液供給口14からスリット16を通じてラジアルドラムローラ12と主極13a、13bとの間の電解液通路17に供給される。主電解槽10で処理されたアルミニウム板Wは次いで補助陽極槽20で電解処理される。この補助陽極槽20には補助陽極18がアルミニウム板Wと対向配置されており、電解液15が補助陽極18とアルミニウム板Wとの間の空間を流れるように供給される。

【0041】(a) バフ研磨処理する工程、  
(d)、(j) ポリッシング処理する工程、  
本発明で言うバフ研磨処理またはポリッシング処理とは、機械的、電氣的、化学的、または熱的なポリッシン

グ処理をいう。機械的なバフまたはポリッシング処理には、砥粒ジェット吹き付け、水ジェット吹き付け、磁気的砥粒吹き付け、磁気研磨法、ベルト研削、ブラッシング、液体ホーニング等がある。電気的ポリッシングには超音波方式がある。熱的なポリッシングには、ブラズマ、放電加工、レーザー加工によるものがある。工業的には機械的なバフまたはポリッシング方式が好ましく、ナイロンブラシ、ゴム、布、不織布、ナイロン不織布、スポンジ、フェルト、革または琢磨布を用いて製作したホイールまたはローラを用いて、アルミニウム表面をポリッシング処理することが好ましい。機械的なバフまたはポリッシング処理は乾式よりも湿式が、外観故障となるような大きな傷が付きにくく好ましい。湿式でおこなうときは、水またはアルミニウムをエッチング作用する液を吹き付けながら、または、水またはアルミニウムをエッチング作用する液で行うことが好ましい。バフまたはポリッシング処理は湿式でも乾式でも、研磨剤を併用しながら行うことが、少ないエネルギーで表面を丸くする効果が高く特に好ましい。ポリッシング処理を行った後には、削りかすや研磨剤を除去する目的で、水洗処理、または、酸またはアルカリ水溶液中でアルミニウム板を $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ 溶解する化学的なエッチング処理を行うことが好ましい。

【0042】本発明でいうバフ研磨処理とはアルミニウム板を圧延後の、粗面化処理する前のアルミニウム板の表面を回転する研磨剤が塗布・接着されたナイロン不織布ローラなどにより機械的に削り取ることをいう。本発明でいうポリッシング処理とは、機械的、化学的、または電気化学的に粗面化された表面の凸部の著しく尖った部分を機械的、電気的または熱的に削り取る処理のことをいう。図3は湿式機械的ポリッシング処理に用いる装置の概略図である。アルミニウム板Wは前記したような処理液32が満たされた処理層をパスロール33により搬送されながら、ポリッシングロール34により表面をポリッシング処理される。機械的なポリッシングをおこなう前に、酸又はアルカリ水溶液を使ってアルミニウム板を $0.01 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 溶解するとアルミニウム板の表面が柔らかくなり、機械的なポリッシングがおこなわれやすくなる。機械的なポリッシングをすることで、粗面化処理されたアルミニウム支持体の凸部が削れ、印刷時のインキが引っかかりにくくなって印刷物が汚れにくくなり、湿し水を与える際にスポンジが引っかかりにくくなる効果があると思われる。機械的なポリッシングに用いるナイロンブラシ、スポンジ、ゴム、不織布などで平面にアルミニウム板を擦るようにしても良いし、図3に示すようなロール状のものを使って回転させてもよい。ローラ状のものを作って回転させたときはアルミニウム板とローラの外周とは速度差があることが好ましい。

【0043】水、或いは、酸性、またはアルカリ性の液

体を、ポリッシングされているアルミニウム面に液体を吹き付けながら、または、アルミニウム板をこれらの液中に浸漬してポリッシング処理を行うとき、これらの液体の粘度は好ましくは $1 \sim 200 \text{ cP}$ 、特に好ましくは $1.5 \sim 50 \text{ cP}$ である。液体の粘度を上げるとアルミニウム表面に液膜が形成され易くなり、その結果アルミニウム表面に傷が付きにくくなる。粘度アップの方法としては増粘剤を添加する方法が挙げられる。増粘剤としては、高分子化合物を用いることが好ましい。例えば、ポリエチレングリコールを $0.01 \sim 60 \text{ wt}\%$ 添加したり、水処理・廃水処理に用いる高分子凝集剤を $0.01 \sim 5 \text{ wt}\%$ 添加して用いることができる。高分子凝集剤としてはノニオン系、アニオン系、ポリアクリル酸系等の凝集剤を用いることができる。

【0044】(k)陽極酸化処理する工程、

支持体に用いられるアルミニウム板の表面の耐磨耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができる。一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、またはそれらの混合液が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質によって異なるため、一概に特定し得ないが、一般的には電解質の電度が $1 \sim 80 \text{ wt}\%$ 、液温は $5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、電流密度 $1 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間 $10 \text{ 秒} \sim 300 \text{ 秒}$ の範囲にあれば適当である。硫酸水溶液中での陽極酸化については、特開昭54-12853号、特開昭48-45303号各公報に詳しく記載されている。硫酸濃度 $10 \sim 300 \text{ g/l}$ 、アルミニウム電度 $1 \sim 25 \text{ g/l}$ とすることが好ましく、 $50 \sim 200 \text{ g/l}$ の硫酸水溶液中に硫酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度を $2 \sim 10 \text{ g/l}$ とすることが特に好ましい。液温は $30 \sim 60^\circ\text{C}$ が好ましい。直流法を用いるときは、電流密度が $1 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、特に $5 \sim 40 \text{ A/dm}^2$ が好ましい。連続的にアルミニウムシートを陽極酸化する場合は、アルミニウム板の焼けと呼ばれる電流集中を防ぐために、最初 $5 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の低電流密度で陽極酸化処理を行い、後半に徐々に従い徐々に電流密度を上げて $30 \sim 40 \text{ A/dm}^2$ になるまで、あるいはそれ以上に電流密度を設定することが特に好ましい。

【0045】硫酸法では通常、直流電流で処理がおこなわれるが、交流を用いることも可能である。陽極酸化皮膜の量は $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲が適当である。一般的平版印刷版材料の場合、陽極酸化皮膜量は $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ で、 $1 \text{ g/m}^2$ よりも少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付きやすくなって、同時に傷の部分にインキが付着する、いわゆる傷汚れが生じやすくなる。また、陽極酸化皮膜量が多くなると、ア

ルミニウム板のエッジ部分へ酸化皮膜が集中しやすくなるので、アルミニウム板のエッジの部分と中心部分の酸化皮膜量の差は、 $1\text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましい。連続的な陽極酸化処理は液給電方式を用いるのが一般的である。アルミニウム板に電流を通電するための陽極としては、鉛、酸化イリジウム、白金、フェライトなどを用いることができるが、酸化イリジウムを主体とするものが特に好ましい。酸化イリジウムは熱処理により基材に被覆される。基材としてはチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムなどの所謂バルブ金属が用いられるが、チタンまたはニオブが特に好ましい。前記バルブ金属は比較的電気抵抗が大きいため、芯材に銅を用い、その周囲にバルブ金属をクラッドすることが特に好ましい。銅の芯材にバルブ金属をクラッドする場合は、あまり複雑な形状のものは作れないので、各パーツに分割して作成した電極部品を、酸化イリジウムを被覆した後にボルト・ナット等で希望の構造となるように組み立てるのが一般的である。

【0046】(1)親水化処理工程、陽極酸化処理が施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2714066号、第3181461号、第3280734号及び第3902734号各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液中で浸漬されるか、また電解処理される。蛍光X線装置でSi量を測定したとき、 $0.1\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$ であることが好ましい。とくに好ましくは $1 \sim 50\text{ mg/m}^2$ の範囲である。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム、および、米国特許第3276868、第4153461号および第4689272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。また、砂目立て処理及び陽極酸化処理後、封孔処理を施したものが好ましい。かかる封孔処理は熱水および無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴等によっておこなわれる。

【0047】前記の各工程、即ち、本発明に必須の前記(f)工程、(g)工程、(h)工程、(k)工程、さらには、得られる支持体の特性により任意に施される(a)～(l)のうち任意の工程を経て、平版印刷版用支持体として好適なアルミニウム支持体を得ることができる。これらの工程管理において、使用する処理液、即ち、本発明に言う金属イオンを含む多成分液の濃度管理に本発明の特徴である前記の濃度測定方法を適用することで、処理条件の安定化が図れ、優れた品質のアルミニウム支持体を安定に製造することができるものである。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明

するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1) まず、各処理液(多成分液)の濃度測定のためのデータテーブルを酸性水溶液、アルカリ性水溶液にわけて作成した。

【0049】〔酸性水溶液の例〕塩酸濃度0wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%水溶液中に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度それぞれ0wt%、0.25wt%、0.5wt%、0.75wt%添加した水溶液(多成分液)を用いて、液温30℃、35℃、40℃で導電率と超音波の伝搬速度を測定したデータテーブルを作った。35℃のときの例を図4及び図5に示す。また、データテーブルを作成する際に気泡の影響を受け難い垂直の流束の配管を利用した超音波、伝導率などの測定装置の概要を図10に示す。これらのデータテーブルを基に、温度、導電率、超音波の伝搬速度から液組成を求めるようにした。超音波は周波数2MHzのものをを用いた。超音波の伝搬距離は110mmで測定した。同様に硝酸濃度0g/リットル、5g/リットル、10g/リットル、15g/リットル水溶液中に硝酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度それぞれ0g/リットル、2.5g/リットル、5g/リットル、7.5g/リットル添加した水溶液を用いて、液温40℃、45℃、50℃、55℃で導電率と超音波の伝搬速度を測定したデータテーブルを作った。これらのデータテーブルを基に、温度、導電率、超音波の伝搬速度から液組成を求めるようにした。

【0050】また、硫酸濃度50g/リットル、100g/リットル、150g/リットルに硫酸アルミニウムを添加してアルミニウムイオン濃度がそれぞれ0g/リットル、5g/リットル、10g/リットルで液温30℃、40℃、50℃、60℃を液温25℃に補正した比重と導電率のデータテーブルを作った。この例を図6に示す。これらのデータテーブルを基に、温度、導電率、比重から液組成を求めるようにした。また、硫酸濃度20wt%、23.5wt%、26.5wt%、30wt%、アルミニウムイオン濃度0wt%、0.3wt%、0.7wt%、1wt%の液で、2つの異なる温度で超音波の伝搬速度を測定し、図11に示すデータテーブルを作成した。さらに、ポリビニルホスホン酸の濃度0.1wt%、0.5wt%、1wt%液温で60℃、70℃、80℃で液温25℃に換算した導電率のデータテーブルを作った。これらのデータテーブルを基に、温度、導電率から液組成を求めるようにした。

【0051】〔アルカリ性水溶液の例〕NaOH濃度20wt%、25wt%、30wt%で、アルミニウムイオン濃度がそれぞれ2.5wt%、5wt%、7.5wt%、液温30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃を液温25℃に補正した比重と導電率のデータテーブルを作った。1例を図12に示す。これらのデータテーブルを基に、温度、導電率、比重から液組成を求め

るようにした。また、同様に、NaOH濃度3wt%、7wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%、1wt%、1.5wt%のデータテーブルも作成した。また、珪酸ソーダ濃度1wt%、2wt%、3wt%液温で60℃、70℃、80℃で液温25℃に換算した導電率のデータテーブルを作った。これらのデータテーブルを基に、温度、導電率から液組成を求めるようにした。

【0052】〔粗面化処理液の濃度測定と工程管理への適用〕前記各処理液用のデータテーブルを用いて、平版印刷版用アルミニウム支持体の電気化学的な粗面化工程の液濃度管理システムを行ない、下記の手順で平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化をおこなった。

#### (1) アルミニウム基材

DC casting法で中間焼鈍処理と均熱処理を省略し、酸またはアルカリ水溶液中での化学的なエッチングでストリーク、面質むらが発生しやすくなった厚さ0.24mm、幅1030mmの、JISA1050アルミニウム板を用いて連続的に処理をおこなった。

【0053】(2) アルカリ水溶液中でのエッチング処理

アルミニウム板を、NaOH27wt%、アルミニウムイオン6.5wt%含有する水溶液、75℃に浸漬してアルミニウム板のエッチング処理を行った。アルミニウム板の溶解量は5g/m<sup>2</sup>であった。このエッチング処理工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。その後、水洗処理を行った。

#### 【0054】(3) デスマット処理

次に塩酸7.5g/lの水溶液に、塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオンが4.5g/lとした水溶液、35℃に10秒間浸漬してデスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。このデスマット処理工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。

(4) 塩酸水溶液中での予備的な電気化学的な粗面化処理およびカソード電解処理しながらのデスマット処理

図1に示す装置を1槽を用いて、図2に示すような交流電圧をかけて、連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸7.5g/lの水溶液に塩化アルミニウムを添加してアルミニウムイオンが4.5g/lとした水溶液（アルミニウムイオン0.75wt%含む）、液温35℃であった。この処理工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードフォワード制御とフィードバック制御を併用した液濃度制御をおこなった。

【0055】交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.3msec、duty比1:1、60Hzの台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこな

た。補助陽極には銅を基材71としてニオブ被覆層72を形成したものに酸化イリジウム73を主体とする成分をコーティング後、熱処理した電極を用いた。この電極の断面図を図7に、全体の概略図を図8に示す。電流密度は電流のピーク値で50A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で50C/dm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。補助電解槽の通過時間は1秒であった。補助陽極が設置されている電解槽に供給する電解液は硫酸25wt%、塩酸0.75wt%、アルミニウムイオン0.75wt%であった。この液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバック制御で液濃度制御をおこなった。補助電解槽ではアルミニウム板をカソード電解処理しながらのデスマット処理がおこなわれた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0056】(5) 硝酸水溶液中での電気化学的な粗面化処理

図2の交流電圧で、図1の装置を2槽用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）であった。この液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードフォワード制御とフィードバック制御を併用した液濃度制御をおこなった。液温50℃であった、交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、60Hz、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこなった。電流密度は電流のピーク値で50A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で190C/dm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。

【0057】補助陽極91には、筒状のフェライト92に芯材として銅93を挿入し、銀を主体とした導電性接着剤94で固定した構造の電極を用いた。図9は補助陽極の構造を示す概略図である。フェライト電極は、アルミニウム板の幅方向に対して両側から通電するように、電極先端部を突き合わせて設置した。突き合わせ部は一行に並ばないように千鳥状に交互に配置した。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

【0058】(6) アルカリ水溶液中でのエッチング処理

アルミニウム板を、NaOH5wt%、アルミニウムイオン1.5wt%含有する水溶液、40℃に浸漬してアルミニウム板のエッチング処理を行った。このエッチング処理工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。アルミニウム板の溶解量は0.05g/m<sup>2</sup>であった。その後、水洗処理をおこな

った。

#### 【0059】(7) デスマット処理

その後、水洗処理を行い、次に硫酸10wt%含有する水溶液に60℃で浸漬してデスマット処理を行った。その後、水洗処理をおこなった。この工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。

#### 【0060】(8) 陽極酸化処理

液温55℃の硫酸濃度100g/リットルの水溶液(アルミニウムイオンを5g/リットル含む)で、直流電圧を用い、電流密度5A/dm<sup>2</sup>から35A/dm<sup>2</sup>まで約5A/dm<sup>2</sup>ずつ電流密度が段階的に高くなるように電流設定して、陽極酸化皮膜量が2.4g/m<sup>2</sup>になるように陽極酸化処理をおこなった。この工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。陽極酸化処理方式としては液給電方式を用い、陽極酸化処理反応をおこなう陽極酸化処理槽の前後に、銅にチタンをクラッドし耐食性をもたせた基材に酸化イリジウムを主体とする成分をコーティング後、熱処理した陽極を設置した処理槽を配置した。陽極はアルミニウム板は水平にハンドリングされるため、アルミニウム板を挟んで上下両面に配置した。陽極酸化処理槽の陰極はアルミニウム電極を用い、気泡の抜けを良くするために、アルミニウム板の上面にアルミニウム板の直行方向と垂直に複数に分割して配置した。個々の陰性の間隔は30mmであった。その後、スプレーによる水洗をおこない、平版印刷版用のアルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の表面を観察したところ、表面にはアルミニウム板の結晶粒の方位に起因するストリークや面質むらは全く発生していなかった。

【0061】このアルミニウム支持体の特性を評価するために、常法により、中間層およびポジ型感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m<sup>2</sup>のポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の傷に起因する汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0062】(実施例2) 実施例1の(8)陽極酸化処理後の基板に、親水化処理する目的で、珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬した。この工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。その後スプレーで水洗し、乾燥して平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りをおこなった。得られたアルミニウム支持体の特性を評価するために、常法により、中間層とネガ型感光層を塗布、乾燥してネガ型の平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したとこ

ろ、画像部のむらや非画像部汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0063】(実施例3) 実施例1の(7)陽極酸化処理後のアルミニウム基板を親水化処理する目的で、60℃、0.2%のポリビニルフォスホン酸に30秒間浸漬して親水化処理した。この工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。その後スプレーで水洗し、乾燥して平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。得られたアルミニウム支持体の特性を評価するために、常法により、中間層とネガ型感光層を塗布、乾燥してネガ型の平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0064】(実施例4) 実施例1において、(2)化学的なエッチング処理の前に、バフ研磨処理をおこなった以外は実施例1と全く同様にして粗面化処理し、アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の表面を観察したが、表面に圧延後のアルミニウム板の表面へのCuの偏析による細長いレンズ状の処理ムラは全く発生していなかった。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、常法により、中間層およびポジ型感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m<sup>2</sup>のポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0065】(実施例5) 珪砂と水を主体とする水溶液中で珪砂濃度5wt%、10wt%、15wt%となるような液をそれぞれ15℃、35℃、50℃で比重を測定し、データテーブルを作成した。機械的な粗面化処理：比重1.12の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化をおこなった。この工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロンを使用し、毛長50mm、毛の直径は0.295mmであった。ナイロンブラシはΦ300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。その後、水洗した。この機械的粗面化処理後のアルミニウム板の平均表面粗さは0.45μmであった。

【0066】実施例1の(2)化学的なエッチング処理の前に前記の機械的な粗面化処理を行った。そして、実施例1の(6)アルカリ水溶液中でのエッチング処理におけるアルミニウム溶解量を0.8g/m<sup>2</sup>とした以外は実施例1と全く同様に粗面化処理し、平版印刷版用アル

ミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0067】(実施例6) 実施例5の機械的な粗面化処理の前にバフ研磨処理をおこなった以外は実施例5と全く同様に粗面化処理し、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の表面を観察したが、圧延後のアルミニウム板の表面へのCuの偏析による細長いレンズ状の処理ムラは全く発生していなかった。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0068】(実施例7) 実施例1において(4)塩化水溶液中での予備的な電気化学的な粗面化処理およびカソード電解処理しながらのデスマット処理で用いる補助陽極に銅を基材としてチタンをクラッドしたものに酸化イリジウムを主体とする成分をコーティング後に熱処理した電極を用いた以外は実施例1と全く同様に粗面化処理し、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0069】(実施例8) 実施例1と同様に、アルミニウム板の粗面化処理に用いる処理液の液組成と温度、導電率、超音波の伝達速度、比重のデータテーブルを作成した。

(1) DC 鋳造法で中間焼鈍処理と均熱処理を省略し、酸またはアルカリ水溶液中での化学的なエッチングでストリーク、面質むらが発生しやすくなった厚さ0.24mm、幅1030mmの、JIS A1050アルミニウム板基材を用いて以下に示す連続的に処理をおこなった。

(2) アルミニウム板を、NaOH27wt%、アルミニウムイオン6.5wt%含有する水溶液に70℃で浸漬してアルミニウム板のエッチング処理を行った。アルミニウム板の溶解量は6g/m<sup>2</sup>であった。このエッチング処理工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。その後、水洗処理をおこなった。

(3) 次に塩酸7.5g/l、アルミニウムイオン5g/l含有する水溶液、35℃に5秒間浸漬してデスマット処理を行った。このデスマット処理工程の液濃度は、

前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。このデスマット液は(4)に示す電気化学的な粗面化処理工程の廃液を用いた。その後、水洗処理をおこなった。

【0070】(4) 図2の交流電圧と図1の装置を1槽を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸7.5g/l水溶液(アルミニウムイオン4.5g/l含む)、液温35℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.5msec、duty比1:1、60Hz、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこなった。この処理工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードフォワード制御とフィードバック制御を併用した液濃度制御をおこなった。補助アノードには先に図8で示したフェライト電極を用いた。フェライト電極は、アルミニウム板の幅方向に対して両側から通電するように、電極先端部を突き合わせて設置した。突き合わせ部は一行に並ばないように千鳥状に交互に配置した。電流密度は電流のピーク値で50A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で50C/dm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

【0071】(5) アルミニウム板を、NaOH27wt%、アルミニウムイオン6.5wt%含有する水溶液に40℃で浸漬してアルミニウム板のエッチング処理を行った。アルミニウム板の溶解量は0.3g/m<sup>2</sup>であった。このエッチング処理工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。その後、水洗処理をおこなった。

(6) 次に硝酸1wt%含有する水溶液に35℃で5秒間浸漬してデスマット処理を行った。その後、水洗処理をおこなった。

【0072】(7) 図2の交流電圧と図1に示す装置を2槽用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液(アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)、液温50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、60Hz、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理をおこなった。この液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードフォワード制御とフィードバック制御を併用した液濃度制御をおこなった。補助アノードには図9に示すフェライト電極を用いた。フェライト電極は、アルミニウム板の幅方向に対して両側から通電するように、電極先端

部を突き合わせて設置した。突き合わせ部は一行に並ばないように千鳥状に交互に配置した。電流密度は電流のピーク値で $50\text{ A/dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $210\text{ C/dm}^2$ であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗をおこなった。

【0073】(8) アルミニウム板を、 $\text{NaOH } 5\text{ wt}\%$ 、アルミニウムイオン $0.5\text{ wt}\%$ 含有する水溶液、 $40^\circ\text{C}$ に浸漬してアルミニウム板のエッチング処理を行った。アルミニウム板の溶解量は $0.05\text{ g/m}^2$ であった。このエッチング処理工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。その後、水洗処理をおこなった。

【0074】(9) 次に硫酸 $25\text{ wt}\%$  (アルミニウムイオン $0.5\text{ wt}\%$ 含む) 水溶液、 $60^\circ\text{C}$ に5秒間浸漬してデスマット処理を行った。この工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。その後、水洗処理をおこなった。

【0075】(10) 液温 $35^\circ\text{C}$ の硫酸濃度 $150\text{ g/l}$ の水溶液 (アルミニウムイオンを $5\text{ g/l}$ 含む) で、直流電圧を用い、電流密度 $5\text{ A/dm}^2$ から $35\text{ A/dm}^2$ まで約 $5\text{ A/dm}^2$ ずつ電流密度が段階的に高くなるように電流設定して、陽極酸化皮膜量が $1.2\text{ g/m}^2$ になるように陽極酸化処理をおこなった。この工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。陽極酸化処理方式としては液給電方式を用い、陽極酸化処理反応をおこなう陽極酸化処理槽の前後に、銅にチタンをクラッドした基材に酸化イリジウムを主体とする成分をコーティング後、熱処理した陽極を配置した処理槽を配置した。陽極酸化処理槽の陰極はアルミニウム電極を用いた。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、常法により、中間層およびポジ型感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 $2.0\text{ g/m}^2$ のポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の傷に起因する汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0076】(実施例9) 実施例8において、(2)の化学的なエッチング処理の前に、バフ研磨処理をおこなった以外は実施例1と全く同様に粗面化処理し、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の表面を観察したが、圧延後のアルミニウム板の表面へのCuの偏析による細長いレンズ状の処理ムラは全く発生していなかった。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画

像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0077】(実施例10) 珪砂と水を主体とする水溶液中で珪砂濃度 $5\text{ wt}\%$ 、 $10\text{ wt}\%$ 、 $15\text{ wt}\%$ となるような液をそれぞれ $15^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ で比重を測定し、データテーブルを作成した。そして実施例8における(2)の化学的なエッチング処理の前に下記の機械的な粗面化処理を行った、そして、実施例8(5)のエッチング処理におけるアルミニウム溶解量を $0.8\text{ g/m}^2$ とした以外は実施例8と全く同様に粗面化処理した。

その後、比重 $1.12$ の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化をおこなった。この工程の液濃度は、前記データテーブルより求めた。そして測定した液組成を基にフィードバックをかけて液濃度制御をおこなった。ナイロンブラシの材質は $6 \cdot 10$ ナイロンを使用し、毛長 $50\text{ mm}$ 、毛の直径は $0.295\text{ mm}$ であった。ナイロンブラシは $\Phi 300\text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。その後、水洗し、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。この機械的な粗面化処理後のアルミニウム板の平均表面粗さは $0.45\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0078】このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0079】(実施例11) 実施例10の機械的な粗面化処理の前にバフ研磨処理をおこなった以外は実施例10と全く同様に粗面化処理し、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の表面には圧延後のアルミニウム板の表面へのCuの偏析による細長いレンズ状の処理ムラは全く発生していなかった。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0080】(実施例12) 実施例8の(4)補助的な電気化学的な粗面化処理で用いる補助陽極に銅を基材としてチタンをクラッドしたものに酸化ルテニウムをコーティング、熱処理した電極を用いた以外は実施例8と全く同様に粗面化処理し、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。



【0081】(実施例13) 実施例8の(10)陽極酸化処理後の基板に、親水化処理する目的で、珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬し、その後スプレーで水洗し、乾燥した。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りをおこなって、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、常法により、中間層とネガ型感光層とを形成し、ネガ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0082】(実施例14) 実施例10における(10)陽極酸化処理後の基板に、親水化処理する目的で、珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬し、その後スプレーで水洗し、乾燥した。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りをおこなって、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、常法により、中間層とネガ型感光層とを形成し、ネガ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0083】(実施例15) 実施例10における(10)陽極酸化処理後の基板を70℃のポリビニルスルホン酸0.2%水溶液に5秒浸漬し、親水化処理し、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、常法により、中間層とネガ型感光層とを形成し、ネガ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。

【0084】(実施例16) 実施例10において、機械的な粗面化の後におこなう(2)化学的なエッチング処理の後にはポリッシング処理をおこない表面の著しい凸部を研磨した以外は実施例10と全く同様に粗面化処理し、平版印刷版用アルミニウム支持体を得た。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を露光、現像して得られた平版印刷版を用いて印刷したところ、画像部のむらや非画像部の汚れなどが無い、良好な印刷物が得られた。また、この結果を実施例10におけるものと比較したところ、ポリッシング処理を行なった本実施例16の方が、実施例10よりも印刷時にブラン胴が汚れにくい良好な印刷版を得られることがわかった。

【0085】(実施例17、18) 実施例5の(8)陽極酸化処理、及び、実施例10の(10)陽極酸化処理の前にポリッシング処理をおこない、粗面化された表面の著しく突出した凸部を削り取る加工をした以外は、それぞれ実施例5、実施例10と全く同様に粗面化処理

し、平版印刷版用アルミニウム支持体(実施例17および18)を得た。このアルミニウム支持体の特性を評価するために、実施例1と同様にして、ポジ型平版印刷版原版を作成した。この平版印刷版原版を校正印刷に用いたところ、いずれも、湿し水を与えるスポンジが引っかかりにくい良好な印刷版であった。

(実施例19) 硫酸とアルミニウムイオン濃度を変化させ、液温50℃と60℃の超音波伝搬速度を計測して液組成との対応マップを作成した。硫酸濃度、20wt%、23.5wt%、26.5wt%、30wt%、アルミイオン濃度0wt%、0.3wt%、0.7wt%で液組成に対応するマップを作成した。図11に例を示す。実施例(7)で硫酸水溶液中での陽極酸化の液濃度組成を測定し、それぞれフィードバック方式で液濃度制御を行った。それ以外は実施例1と全く同様に粗面化処理した。この方式でコントロールすると濃度をリアルタイムで測定することができ、安定的に平版印刷版用アルミニウム支持体を製造可能であった。

【0086】

【発明の効果】本発明によれば、粗面化処理、親水化処理に用いる金属イオンを含む多成分液の濃度等の測定をリアルタイムでしかも正確に測定できる方法を製造プロセス中に取りこむことで、平版印刷版用アルミニウム支持体の粗面化工程の処理条件の均一性を確保し、品質の安定した平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 電気化学的な粗面化処理に用いる電解装置の概略図である。

【図2】 電気化学的な粗面化処理を行なう際の交流電圧の印加条件を示すグラフである。

【図3】 湿式ポリッシング処理に用いる装置の概略図である。

【図4】 アルミニウムイオン濃度それぞれ0wt%、0.25wt%、0.5wt%、0.75wt%添加した水溶液(多成分液)を用いて、液温35℃で超音波の伝搬速度を測定したデータテーブルの例を示すグラフである。

【図5】 アルミニウムイオン濃度それぞれ0wt%、0.25wt%、0.5wt%、0.75wt%添加した水溶液(多成分液)を用いて、液温35℃で導電率を測定したデータテーブルの例を示すグラフである。

【図6】 硫酸濃度とアルミニウムイオン濃度を変えた場合の、液温25℃に補正した比重と導電率のデータテーブルの例を示すグラフである。

【図7】 電気化学的な粗面化処理に用いる酸化イリジウム被覆層を有する補助陽極の例を示す概略断面図である。

【図8】 電気化学的な粗面化処理に用いる酸化イリジウム被覆層を有する補助陽極の例を示す概略斜視図であ



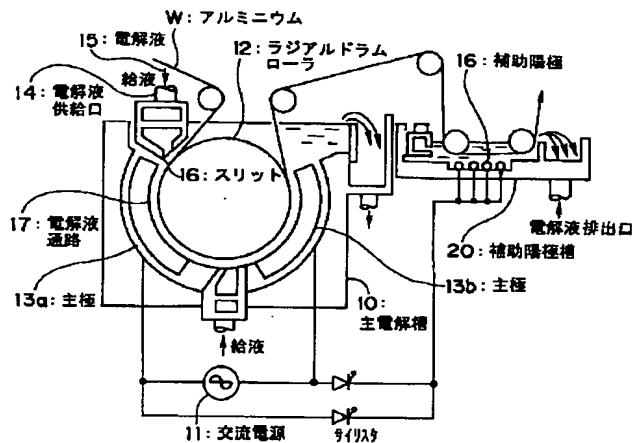
る。

【図9】 電気化学的な粗面化処理に用いるフェライトを用いた補助陽極の例を示す概略断面図である。

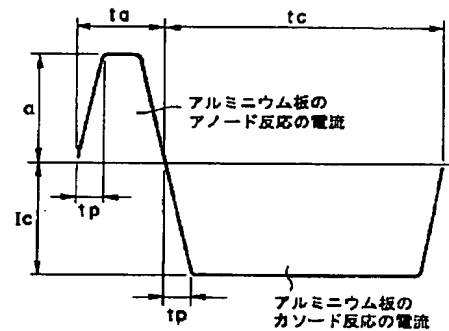
【図10】 気泡の影響を抑えて超音波伝搬速度や導電率を測定する装置の例を示す概略断面図である。

【図11】 硫酸濃度とアルミニウムイオン濃度を変えた場合の液温50℃と60℃の周波数2MHz、伝搬距離110mmで測定した、超音波伝搬速度を測定したデータテーブルの例を示すグラフである。

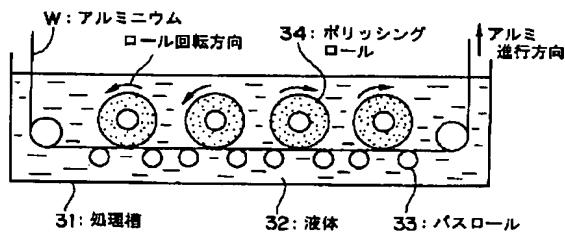
【図1】



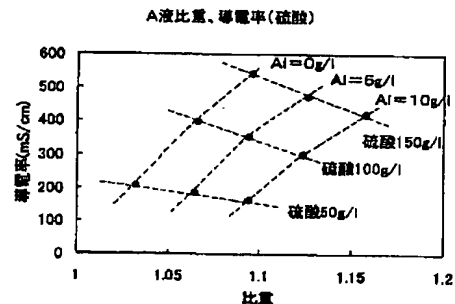
【図2】



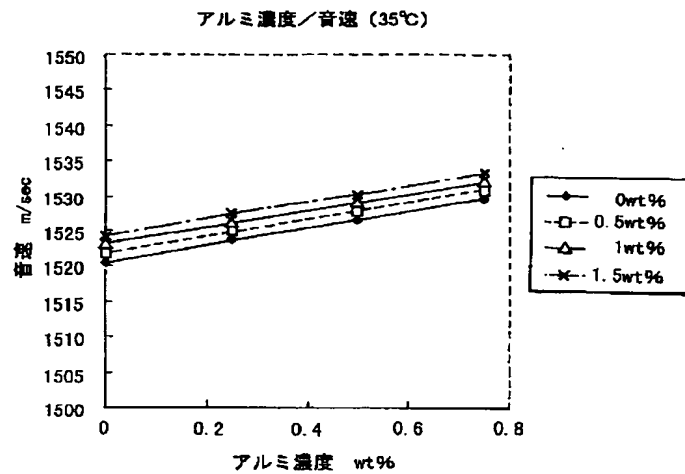
【図3】



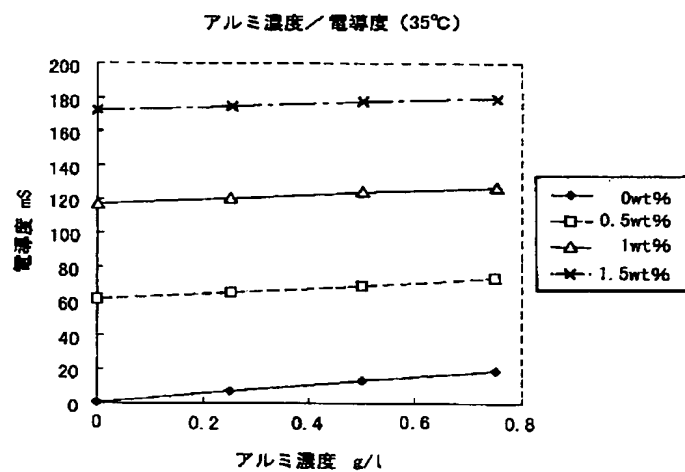
【図6】



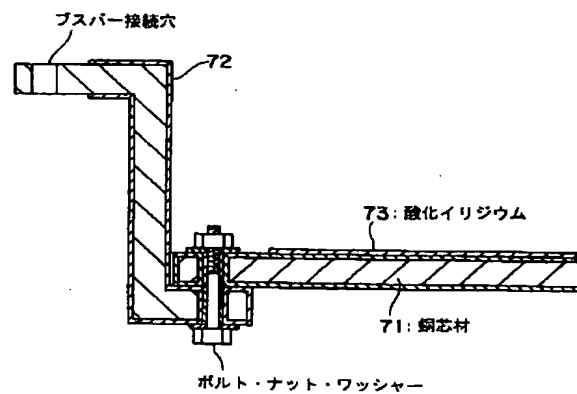
【図4】



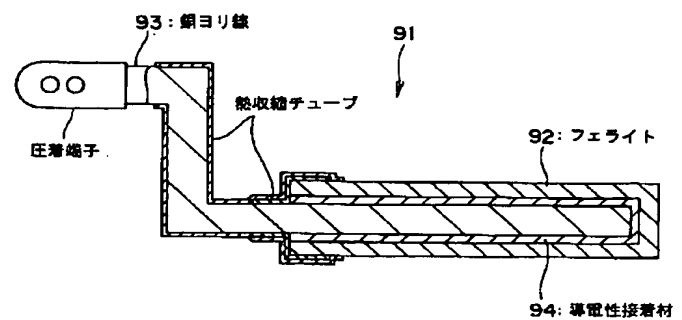
【図5】



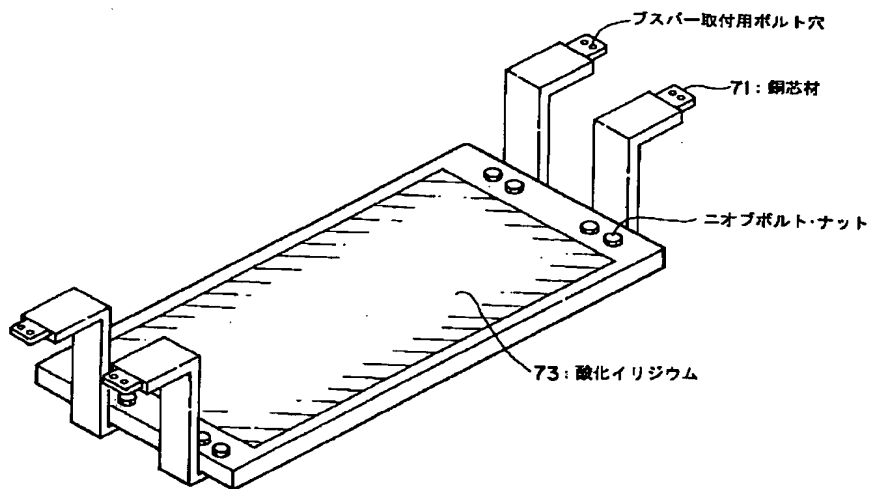
【図7】



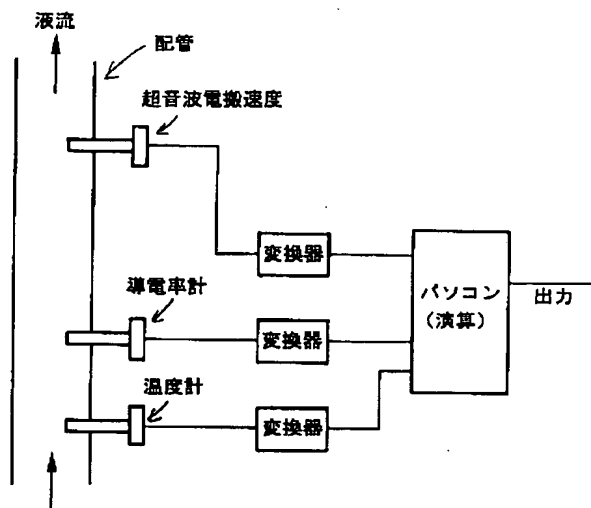
【図9】



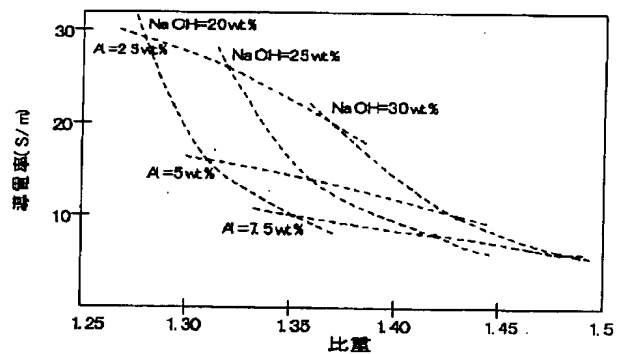
【図8】



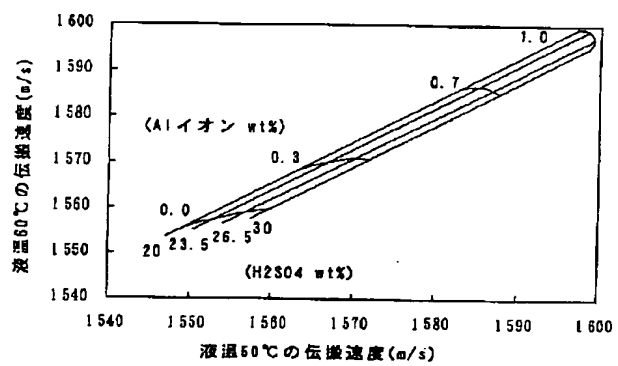
【図10】



【図12】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 上杉 彰男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H114 AA14 DA04 DA73 EA01 FA07  
GA05 GA06 GA08 GA09 GA35